ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE LA CAPILLARITÉ

ET DE SES APPLICATIONS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 8 Août 1870

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

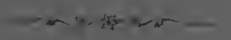
PAR

Charles FORTERRE

né à [illegible]elles (Haute-Saone).

INTERNE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS

Et Membre de la Société d'Émulation pour les sciences pharmaceutiques



PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARECHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

(Rue d'Enghien, 20)

—

1870

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE LA CAPILLARITÉ

ET DE SES APPLICATIONS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le 8 Août 1870

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Charles FORTERRE

né à Selles (Haute-Saône).

INTERNE DES HOPITAUX ET HOSPICES CIVILS DE PARIS

Ex-Membre de la Société d'Émulation pour les Sciences pharmaceutiques.



PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

(Rue d'Enghien, 10)

1870

ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur,
BERTHELOT, professeur titulaire.
CHEVALLIER, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU	Pharmacie.
CHEVALLIER	Id.
CHATIN	Botanique.
MILNE-EDWARDS	Zoologie.
BOUIS	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. WURTZ.
GAVARRET.

AGRÉGÉS

MM. L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BAUDRIMONT.
BOURGOIN.

MM. JUNGFLEISCH.
LEROUX.
MARCHAND.

Nota. — L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.

PRÉPARATIONS

GALÉNIQUES.	CHIMIQUES.
Huiles médicinales.	**Acide tartrique et tartrates.**
Huile camphrée.	Acide tartrique.
Huile de camomille.	Tartrate de potasse et de soude.
Huile de belladone.	Tartrate borico-potassique.
Huile phosphorée.	Tartrate de potasse et d'antimoine.
Huile de cantharides.	Tartrate ferrico-potassique.

INTRODUCTION

Si étrange que ce sujet puisse paraître dès l'abord, aux sciences pharmaceutiques, il s'y rattache cependant d'une manière intime par les applications nombreuses qu'il est susceptible de fournir, non-seulement à la pharmacie, mais encore à la chimie, à l'industrie et aux arts; nous avons, il est vrai, étudié tout particulièrement les questions relatives à la branche d'études qui nous occupe, telles que la formation des gouttes, et les dosages de quelques liquides, dont les essais habituels ont toujours présenté de sérieuses difficultés. Cette tâche, outre qu'elle eût été très ardue, n'eût rien produit de profitable, si nous n'étions parvenus à construire un instrument qui nous a permis, dans un temps relativement court, de multiplier nos expériences, tout en effectuant les mesures avec une précision suffisante. En un mot, le capillarimètre a ouvert à nos recherches un horizon entièrement nouveau, vers lequel, sans doute, d'autres après nous dirigeront leurs pas. Heureux! si nos faibles efforts peuvent leur servir à découvrir la véritable solution de ce problème, qu'on appelle la Capillarité, et à mettre au jour des applications que nous n'avions pas soupçonnées.

Pour exposer avec quelque méthode l'ensemble des recherches auxquelles nous nous sommes livrés sur ce sujet, il convient de les classer par chapitres, et de donner le résumé des matières contenues dans chacun.

DIVISION DU TRAVAIL

Chap. Ier. Notions préliminaires sur les phénomènes capillaires. — Leur définition. — Théories à l'aide desquelles on a successivement cherché à les expliquer. — Lois qui les régissent, découvertes par le calcul et confirmées (plus ou moins) par les résultats de l'observation.

Chap. II. Objet de ce travail. — Difficultés qu'il présente. — Capillarimètre, ou instrument propre à comparer d'une manière facile et prompte, les intensités capillaires des différents liquides; principes sur lesquels il repose. — Construction, graduation. — Mode d'emploi. — Corrections de température.

Chap. III. Relation qui existe entre la formation des gouttes et l'ascension des liquides dans les tubes capillaires. — Étude comparative de ces deux ordres de phénomènes, dûs à une même cause, la cohésion. — Détermination expérimentale des coefficients de cohésion d'un certain nombre de liquides simples.

Chap. IV. Changements produits dans la cohésion des liquides par la présence des matières en dissolution.

1° Action des matières solides sur la cohésion de l'eau et l'alcool.

2° Action des gaz sur la cohésion de l'eau.

3° Action de quelques liquides sur la cohésion de l'eau,

et applications qui en dérivent.

§ I. Liquides solubles dans l'eau en toutes proportions. Acides sulfurique, azotique, cyanhydrique, acétique; leur dosage; essai des vinaigres. Alcools méthylique, éthylique; leur dosage; essai des vins.

§ II. Liquides solubles dans l'eau en certaines proportions. Alcool amylique éther, essence de térébenthine, etc. Dosage de l'essence dans les eaux distillées aromatiques.

DE LA CAPILLARITÉ

ET DE SES APPLICATIONS



CHAPITRE Ier.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES SUR LES PHÉNOMÈNES CAPILLAIRES

Quand on observe avec attention la surface de l'eau contenue dans un vase, on remarque que le liquide s'élève contre les parois, en formant une concavité, comme s'il échappait aux lois de l'hydrostatique. Le même phénomène se produit sur les faces d'une lame de verre plongée dans l'eau, le liquide est soulevé, et la surface prend une forme sensiblement concave. Le résultat devient encore plus apparent, lorsqu'on rapproche dans l'eau deux lames parallèles, ou bien lorsqu'on y plonge un tube d'un diamètre très étroit. On voit alors le liquide s'élever entre les lames, ou dans l'intérieur du tube, bien au-dessus du niveau extérieur, et cela d'autant plus que le rapprochement des premières est plus considérable, ou que le diamètre du second est plus petit. Ces phénomènes ne s'observent pas seulement au contact du verre et de l'eau, ils ont encore lieu chaque fois que l'on plonge un corps solide quelconque dans un liquide quelconque capable de le mouiller.

Lorsque le liquide ne peut pas mouiller le solide, les phénomènes

qui se produisent sont d'un ordre inverse, mais tout à fait analogues. Au lieu d'une élévation, c'est une dépression que l'on observe. Ainsi, le mercure contenu dans un vase, au lieu de s'élever, s'abaisse, et forme une convexité; entre deux lames, il descend au-dessous du niveau extérieur; il en est de même de l'eau dans un vase dont les parois ne sont pas mouillées ou couvertes de poussière. Ces phénomènes et, en général tous les faits analogues qui se produisent au contact des solides et des liquides, ont reçu le nom de *phénomènes Capillaires*, parce qu'ils ont été observés et étudiés d'abord dans des tubes d'un diamètre assez petit pour être comparables à celui d'un *cheveu*.

Par analogie, on a appelé *Capillarité* la cause d'abord inconnue, ou au moins fort indéterminée de ces phénomènes. Cette force n'agit pas seulement pour élever ou déprimer les petites colonnes liquides dans l'intérieur des tubes; elle s'exerce sans cesse au contact des corps solides avec les liquides, au contact des liquides entre eux, et même au contact des gaz, soit entre eux, soit avec les solides, soit avec les liquides, et l'on peut dire en général au contact de toutes les parcelles les plus ténues de la matière pondérable.

C'est en vertu de la Capillarité qu'un corps solide, poreux, mis en contact par un de ses points avec un liquide qui le mouille, s'en pénètre jusqu'à une certaine hauteur. C'est à elle qu'il faut rapporter l'adhérence des gaz avec les corps solides, que leur surface soit plane comme une feuille d'or, une lame de verre, ou recourbée un nombre presque indéfini de fois sur elle-même, de manière à former des cavités plus ou moins petites, que l'on nomme vulgairement pores, comme le charbon, l'éponge de platine, le plâtre, la terre de pipe, etc., etc. Elle entre probablement pour une part très active, sinon exclusive, dans l'ensemble des phénomènes, qui ont été étudiés surtout dans ces dernières années, sous le nom de Diffusion, et que précédemment on désignait par les noms d'absorption, d'imbibition, d'endosmose, d'exosmose, etc. La Capillarité, envisagée dans son sens le plus vaste, n'est donc qu'un des modes de l'attraction moléculaire, attraction qui

s'exerce à une très petite distance entre les molécules de deux corps différents. Mais, quoique la capillarité embrasse à la rigueur tous ces phénomènes, on n'a étudié spécialement sous ce nom, que ceux qui se manifestent au contact des solides et des liquides.

On soupçonna bientôt que ces phénomènes étaient dûs à l'attraction moléculaire; en effet, tous les résultats observés s'expliquent en tenant compte des rapports variables qui existent dans les différents cas, entre l'attraction des molécules liquides pour elles-mêmes et celles qu'elles exercent au contact sur les corps solides qui les renferment.

La théorie des phénomènes capillaires, une des plus difficiles de la physique, étant essentiellement du ressort de l'analyse mathématique, nous né ferons que citer les principes physiques sur lesquels les mathématiciens ont établi leurs calculs. Ces principes physiques se réduisent à admettre :

1° Dans chaque liquide une force de *cohésion* particulière, c'est-à-dire, une force attractive entre les molécules *homogènes;*

2° Entre les solides et les liquides une force d'*adhésion*, ou force attractive qui s'exerce entre les molécules *hétérogènes*.

Mais ces deux espèces de forces ne pouvant être caractérisées que par leur intensité relative pour une même distance, et par la loi suivant laquelle elles décroissent à mesure que la distance augmente, on conçoit que, faute de données sur ce point, on est dans la nécessité de choisir entre une foule d'hypothèses également possibles, et que l'explication à laquelle on arrive dépend de l'hypothèse que l'on adopte.

Comme il ne nous appartient pas de discuter les théories qui ont paru successivement sur cette matière, nous nous contenterons de les citer, sans commentaires.

Jurin attribue l'élévation de l'eau dans les tubes capillaires à l'attraction de la partie annulaire du tube à laquelle le sommet de la colonne est contigu, et arrive par le calcul à poser les lois de cette ascension, lois qui portent encore son nom.

Segner et le docteur Young considèrent les ménisques qui terminent

les colonnes soulevées ou déprimées comme des surfaces élastiques agissant par leur tension.

Clairaut, par la fécondité de son analyse, démontre ce résultat remarquable, savoir : que si la loi d'attraction de la matière du tube pour le fluide, ne diffère que par son intensité de la loi d'attraction du fluide sur lui-même, le fluide s'élèvera au-dessus du niveau, tant que l'intensité de la première de ces attractions surpassera la moitié de la seconde; que si elle en est exactement la moitié, la surface du liquide sera horizontale, et que si elle est inférieure à cette moitié, le liquide se déprimera et s'abaissera au-dessous du niveau. De sorte que, en général, la surface est plane, concave ou convexe, suivant que l'attraction du solide pour le liquide, comparée à la moitié de celle du liquide pour lui-même est égale, plus grande ou plus petite.

Laplace admet que les forces attractives qui produisent les phénomènes capillaires décroissent avec une telle rapidité qu'elles sont nulles à des distances sensibles, et quand un liquide s'élève dans un tube, il suppose qu'une couche infiniment mince de ce liquide s'attache d'abord aux parois du tube, et forme une gaîne ou tube intérieur qui agit seul par son attraction pour soulever la colonne, et pour la maintenir à une hauteur déterminée, qui dépend de la cohésion du liquide et de sa densité.

Enfin, Poisson a démontré que les liquides éprouvent, près de leurs surfaces libres ou près des parois qui les limitent, des variations rapides de densité. Il a fait voir aussi qu'il faut dans l'analyse de ces phénomènes tenir compte des répulsions moléculaires, et qu'il faut considérer comme illusoires tous les calculs faits en ne supposant que des attractions.

Influence de la courbure des surfaces. — Nous venons de voir que la surface d'un liquide en contact avec un solide prend une forme *horizontale*, *concave* ou *convexe*. Voyons ce qu'il arrive dans chacun de ces trois cas :

1° Le cas où la surface reste *horizontale*, c'est-à-dire où il n'y pas d'effet capillaire sensible, se présente très rarement; cependant il se réalise, en partie du moins, pour le mercure et l'acier, et même pour le mercure et le verre; mais ce fait tient, comme l'a démontré Dulong, à ce que le mercure, après une ébullition prolongée à l'air, retient en dissolution une petite quantité d'oxyde; cette espèce de dissolution, assez peu différente du mercure par sa densité, en est très différente par ses propriétés capillaires, puisqu'elle acquiert la propriété de mouiller le verre.

2° Dans le cas où la surface du liquide prend une forme concave, on dit que la colonne liquide, si c'est dans un tube que l'on expérimente, est terminée par un *ménisque concave*. C'est le cas le plus fréquent, celui qui s'observe toutes les fois que le liquide mouille le solide. Il est à remarquer que toutes les fois qu'il en est ainsi, il y a ascension du liquide au-dessus du niveau; ces deux phénomènes sont liés d'une façon tellement étroite que l'on peut dire d'une manière générale, que, toutes les fois que, par une cause quelconque, la surface d'un liquide devient concave en un point, c'est comme si, en ce point, on retranchait une certaine pression. Ce fait a été nettement démontré par des expériences très variées.

3° Si la surface du liquide prend une forme convexe, on dit que la colonne liquide dans un tube capillaire est terminée par un *ménisque convexe*. Ce phénomène, inverse du précédent, se produit toutes les fois que le liquide ne mouille pas le solide, et au lieu d'une ascension, c'est une dépression qui se produit, comme si, au point où la surface d'un liquide devient convexe, on ajoutait une certaine pression.

Ainsi, mettant de côté le premier cas qui, à la rigueur ne se rencontre jamais, on n'a donc à observer, en étudiant les propriétés capillaires des liquides, que des ménisques concaves ou convexes, c'est-à-dire des ascensions ou des dépressions. La corrélation intime et constante qui existe entre ces deux ordres de phénomènes est si frappante qu'elle a été saisie tout d'abord, et que c'est elle qui a servi de point de départ

aux physiciens qui ont entrepris de rechercher les causes de la capillarité. Puisque telle est l'importance de la forme de la surface du liquide, on voit avec quel soin il faut éviter dans l'étude des actions capillaires toute cause accidentelle qui viendrait la modifier, et qui, par cela même, empêcherait le liquide de parvenir à la hauteur précise où il doit trouver la stabilité de son équilibre.

LOIS DE LA CAPILLARITÉ. — Quelle que soit la cause qui produise les phénomènes capillaires et quelle que soit la forme sous laquelle ils se présentent, ces phénomènes sont soumis à des lois physiques.

LOI DE L'ASCENSION ET DE LA DÉPRESSION DANS LES TUBES CYLINDRIQUES. — Jurin a découvert par le calcul, et Gay-Lussac a vérifié, par l'expérience, la loi suivante :

L'ascension et la dépression sont, en raison inverse des diamètres des tubes, tant que ces diamètres ne dépassent pas deux à trois millimètres.

Cette loi n'est pas rigoureusement vraie; car, Simon (de Metz), qui a repris et complété les expériences de Gay-Lussac, sous une autre forme, est arrivé à ceci : que le produit de la hauteur par le diamètre qui, en admettant la loi de Jurin, devait être un nombre constant, va, au contraire, sans cesse en augmentant à mesure que le diamètre diminue, c'est-à-dire que, pour les tubes très fins, le liquide s'élève sensiblement plus haut que la loi ne l'indique.

On peut cependant la regarder comme théoriquement vraie si l'on tient compte de la couche liquide adhérente au tube.

LOI DE L'ASCENSION ET DE LA DÉPRESSION ENTRE DEUX LAMES. — *Les ascensions et les dépressions qui se produisent entre deux lames plongées dans un liquide sont en raison inverse de l'intervalle qui les sépare, tant que cet intervalle ne dépassera pas deux à trois millimètres.*

Si les lames sont parallèles, tous les points de la surface du liquide soulevé seront sur une même ligne droite horizontale.

Si elles sont inclinées de manière à former entre elles un très petit angle, le liquide s'élèvera naturellement plus haut du côté où l'écartement sera moindre, et son niveau du point le plus haut au point le plus bas décrira la courbe connue en géométrie sous le nom d'hyperbole équilatère.

On avait admis jusque dans ces derniers temps, en partant de considérations théoriques, que, *pour un intervalle donné, la hauteur de l'ascension ou de la dépression entre deux lames était la moitié de ce qu'elle serait dans un tube d'un diamètre égal à cet intervalle.*

Simon (de Metz) a trouvé ce résultat contraire aux indications de toutes les théories par lesquelles on a tenté d'expliquer les phénomènes capillaires, que *les hauteurs dans les tubes sont égales à celles qui se produisent entre les lames, multipliées par* 3,16, *nombre qui diffère peu de* 3,1416, *rapport de la circonférence au diamètre.*

Dans les *espaces annulaires*, les lois de l'ascension et de la dépression sont évidemment les mêmes que pour deux lames parallèles.

Lorsqu'on place, dans un *tube conique* horizontal ou entre *deux lames inclinées, dont l'inférieure est horizontale*, une goutte de liquide, de manière à ce quelle touche les deux parois, cette goutte se précipite vers le sommet du cône ou le sommet de l'angle des lames si elle les mouille, et s'en éloigne si elle ne les mouille pas.

On en conclut que, *dans une tube conique vertical, la hauteur de l'ascension ou de la dépression ne dépend que du diamètre du tube au point où la colonne s'arrête.*

Pour les *tubes prismatiques*, Gellert a démontré, par l'expérience, les lois suivantes :

1° *Les hauteurs sont réciproques aux lignes homologues des bases, quand ces bases sont semblables ;*

2° *Les hauteurs sont les mêmes, quand les bases ont des surfaces équivalentes.*

Toutes les lois que nous venons d'énumérer se vérifient dans le vide

comme dans l'air, et, par conséquent, sont indépendantes de la pression atmosphérique.

Elles sont indépendantes aussi de la nature des tubes ou des lames, et, de l'épaisseur de leurs parois, si celles-ci ont été préalablement mouillées.

Mais elles sont étroitement soumises à deux causes qui sont : *la nature du liquide* et *la température*, et c'est précisément l'étude de ces deux causes qui a fait le principal objet de nos recherches.

Avant d'entrer en matière, et en terminant cet exposé très succinct de la capillarité, il importe de dire tout de suite que, n'ayant que faire d'une théorie, nous les avons, pour l'heure, toutes mises de côté; sauf, plus tard, après nous être entièrement livrés à l'observation des faits, sans aucune idée préconçue, après avoir comparé les résultats, tiré les conclusions qu'ils renferment, sauf alors seulement à voir s'il n'y en aurait pas une, dans le nombre, en faveur de laquelle ils tendraient à faire pencher la balance. Nous ne nous sommes appuyés dans tout ce qui va suivre que sur les lois que l'expérience et le calcul ont pleinement démontrées.

CHAPITRE II.

CAPILLARIMETRE

Objet de ce travail. — Les actions capillaires négatives ou dépressions sont trop peu fréquentes, trop difficiles à observer, et, en même temps, trop inconstantes pour que l'on puisse songer à en tirer quelque application. Tout le parti que l'on a pu trouver en les étudiant, consiste à faire subir à un certain nombre d'instruments, basés sur l'emploi du mercure, les corrections relatives à la température. Des tables ont été dressées à cet usage; elles font connaître la valeur de la dépression de la colonne de mercure dans des tubes de différents diamètres; elles sont à consulter, en particulier, pour les observations barométriques.

Nous nous sommes donc occupés exclusivement des actions positives ou ascensions, ou, en d'autres termes, des liquides qui mouillent le verre. La proposition qui nous a servi de point de départ, et dont nous avons cherché à tirer des conclusions, est celle-ci :

L'ascension varie avec la nature du liquide.

Gay-Lussac a expérimenté, sur un certain nombre de liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, etc., et il a observé ce fait que chacun d'eux s'élevait à une hauteur bien déterminée, toujours la même pour le même liquide, dans un même tube, et à la même température. Dès lors, cette hauteur, une fois bien connue, est une propriété physique qui peut servir à caractériser un liquide tout aussi bien que sa densité, son point d'ébullition, son action sur la lumière polarisée, etc.; à supposer que deux liquides aient toutes leurs autres propriétés communes, s'ils s'élèvent à des hauteurs différentes dans un tube capillaire, cette seule différence suffira pour les distinguer l'un de l'autre. Ce n'est pas tout, si deux liquides sont miscibles l'un avec l'autre, en toutes ou en certaines proportions, on pourra savoir, par la hauteur capillaire à laquelle il s'élève, dans quels rapports ce mélange est constitué, si préalablement on a déterminé la hauteur à laquelle ce même mélange doit parvenir. Prenons un exemple : l'eau, dans un tube capillaire, s'élève à une certaine hauteur que nous représentons par 100; l'acide acétique cristallisable, dans les mêmes conditions, s'élève à une hauteur qui, comparée à celle de l'eau, n'est que 36. Si, maintenant, nous plaçons dans ce tube un mélange, à poids égaux, de ces deux liquides, nous verrons qu'il se fixe à une hauteur intermédiaire qui est 48,4. Donc, toutes fois que nous verrons un mélange d'eau et d'acide acétique, s'élever dans ce même tube à la hauteur 48,4, nous affirmerons, d'une manière certaine, que ce mélange contient 50 p. 100 d'acide réel. On conçoit que, ce que l'on a fait pour l'acide à 50 p. 100, on pourra le répéter pour tout autre mélange d'eau et d'acide, et déterminer les hauteurs relatives d'un aussi grand nombre de mélanges qu'on le voudra. Ces hauteurs une fois bien déter-

minées, on aura un tableau qui fera connaître immédiatement par la hauteur à laquelle parvient un mélange quelconque de ces deux liquides, en quelle proportion chacun d'eux s'y trouve, et l'on aura ainsi un moyen commode d'en faire le dosage. Ce qui est vrai pour l'eau et l'acide acétique, l'est aussi pour deux liquides quelconques susceptibles d'être mélangés l'un avec l'autre, même en faibles proportions. Il apparaît tout de suite que la capillarité peut recevoir de très nombreuses applications.

Difficultés qu'il présente. — En principe, ce mode d'essai des liquides est donc d'une simplicité extrême, puisqu'il consiste uniquement à plonger un tube capillaire dans un liquide, et à observer la hauteur à laquelle il s'élève dans le tube au-dessus du niveau extérieur; cependant on n'a pas encore songé à se servir de ce caractère pour reconnaître les liquides, ou, si l'on y a pensé, les efforts que l'on a tentés dans ce sens ont été à peu près infructueux. C'est qu'en effet, on rencontre dans l'emploi des tubes capillaires des difficultés très-grandes; tellement grandes que les mains les plus exercées ont peine à les vaincre; à plus forte raison ne peut-on pas confier ces instruments à des mains inhabiles. Gay-Lussac indique avec quel soin il faut faire ces expériences, et comment des causes presque inappréciables peuvent modifier d'une manière notable les résultats. Si, par exemple, on veut avoir des hauteurs assez grandes, faciles à mesurer, il faut se servir de tubes très-fins. Dans ces tubes, la colonne liquide est si peu mobile que la moindre parcelle de matière solide, le moindre grain de poussière va l'arrêter en modifiant la forme du ménisque. En outre, il faut un temps très-long pour que la colonne prenne son équilibre, surtout si le liquide n'est pas très-fluide; le remplissage, si le tube est sec ne peut se faire que par aspiration, et le lavage n'est presque pas possible.

Veut-on pour éviter ces inconvénients se servir de tubes d'un plus fort diamètre? On se heurte à un autre obstacle, c'est l'impossibilité où

l'on est de mesurer exactement la colonne capillaire, à cause de sa faible hauteur, à moins que l'on n'ait à sa disposition l'appareil dont s'est servi Gay-Lussac. Car, pour un tube d'un millimètre de diamètre seulement, l'eau s'élève à peine à 30 millimètres, l'alcool à 12, le chloroforme à 8; de pareilles longueurs ne peuvent évidemment être mesurées qu'au cathétomètre; d'autant plus qu'on est obligé de se placer à une certaine distance, afin de pouvoir viser successivement les deux surfaces liquides, et apprécier ses différences de niveau. Ce n'est même pas chose facile de savoir où commence la colonne capillaire, c'est-à-dire de délimiter nettement la surface du liquide dans le vase, à cause des ménisques formés par le liquide contre les parois du vase et celles du tube.

Ainsi, petitesse des diamètres des tubes capillaires, petitesse des hauteurs à mesurer, tels sont les inconvénients que présente l'emploi des tubes capillaires, inconvénients inhérents à la capillarité elle-même, et qui ont fait renoncer à mettre à profit cette curieuse propriété des liquides.

Pour notre compte, il ne nous fut pas venu un seul instant à l'idée d'entreprendre ce travail, aussi dépourvus que nous le sommes d'appareils que nécessite une étude de ce genre si nous n'étions parvenus, à l'aide d'un petit stratagème, à écarter sinon en totalité, du moins, en grande partie les difficultés dont nous venons de parler. Le problème que nous nous étions posé, et qui paraît être un paradoxe, se résume dans les deux points suivants : 1° *Employer des tubes d'un assez fort diamètre; 2° parvenir, à l'aide de ces tubes, à avoir des colonnes capillaires assez longues pour être facilement mesurées.*

La solution la plus satisfaisante que nous ayons pu trouver de ce problème, est donnée par l'instrument que nous proposons aujourd'hui, c'est celui qui nous a servi à faire toutes nos expériences, nous l'appelons *capillarimètre*. Cet appareil est entièrement nôtre, et comme plan et comme exécution, du reste il est d'une simplicité très-grande, et son emploi est des plus faciles. Tel que nous l'avons construit, il

offre une précision plus que suffisante pour la plupart des usages auxquels on peut le destiner. Nous ne nous dissimulons pas cependant que, sorti de mains plus habiles, il offrirait un degré de perfection plus grand encore.

CAPILLARIMÈTRE

Principes sur lesquels il repose. — Tout le secret de l'instrument consiste dans l'inclinaison donnée au tube capillaire. Cette modification est essentielle, et toute insignifiante qu'elle le paraisse, elle ne laisse pas que de réaliser d'immenses avantages; en effet, l'expérience confirme ce qui paraissait évident d'ailleurs, que la hauteur de l'ascension est tout à fait indépendante de la position du tube, qu'il soit incliné ou vertical. Il ressort de là que la colonne capillaire, pour arriver à la hauteur qui lui convient, devra s'allonger d'autant plus que le tube sera plus incliné vers l'horizon.

Ce principe établi, quelles conséquences pouvons-nous en tirer?

1° Nous voulons que le même liquide arrive toujours au même point, qui sera marqué sur une échelle, quel que soit le diamètre intérieur du tube dont nous nous servons; or, rien de plus facile : nous n'avons qu'à régler l'inclinaison du tube de façon qu'il fasse avec l'horizontale un angle dont le sinus sera précisément la hauteur de l'ascension dans le même tube placé verticalement.

2° C'est que nous pourrons donner à notre échelle telle longueur que nous voudrons, et faire en sorte que l'eau donne une colonne capillaire de 10-20-30 centimètres, etc., tout en employant des tubes d'un assez fort diamètre. Dans notre appareil elle est de 23 centimètres, c'est-à-dire que pour un tube de 1 millim. 29 la colonne est exactement 10 fois plus grande qu'elle ne le serait dans le même tube placé verticalement.

3° C'est enfin que les longueurs des colonnes soulevées seront toujours dans un rapport constant, quelle que soit l'inclinaison du tube

et quel que soit son diamètre ; en d'autres termes, la colonne capilaire donnée par l'eau étant, par exemple de 23 centimètres, celle donnée par l'alcool de 9 centimètres, nous aurons beau changer le tube et l'inclinaison, toutes les fois qué l'eau parviendra à 23 centimètres, l'alcool parviendra à 9 centimètres pour le même tube et la même inclinaison. Or, il était d'une importance extrême que l'instrument étant une fois gradué pour un tube, il ne fallût pas changer cette graduation si le tube venait à être brisé; car il est presque impossible de trouver deux tubes capillaires qui aient exactement le même diamètre; d'ailleurs la détermination précise de ce diamètre est une opération assez délicate. Comme on le voit, la disposition de notre tube nous dispense de ce travail.

Forme spéciale du tube. — Il ne suffisait pas d'avoir songé à incliner le tube capillaire; cette inclinaison écartait bien des difficultés, mais en même temps en soulevait d'autres qui paraissaient insurmontables. Comment, en effet, maintenir un tube dont l'extrémité plonge dans un liquide, dans une position bien déterminée, sous un angle invariable? Il n'est guère possible d'arriver à ce résultat sans un appareil assez compliqué et par suite d'un maniement peu commode? Comment, en outre, arriver à préciser le point où commence l'action capillaire; car ici encore, bien plus que pour un tube vertical, il est difficile de saisir le point d'affleurement de la surface liquide contre le tube, dont une étendue beaucoup plus grande est envahie par le ménisque. De plus, comme on voulait se servir de tubes d'un fort diamètre, et dans lesquels l'ascension verticale n'est pas grande, les erreurs provenant de l'appréciation du niveau étaient donc d'autant plus à considérer. Pour tourner toutes ces difficultés, on a eu recours à un petit artifice, très-simple et qui a réussi à souhait, On a soufflé à l'extrémité du tube capillaire une petite ampoule, que l'on a applatie dans le sens de l'axe du tube, et que l'on a percée d'un petit trou sur une de ses faces déprimées. Plusieurs tâtonnements nous ont appris que la capacité de cette

ampoule devait être la plus petite possible, et réglée sur celle du tube lui-même, dont elle doit être au moins les 5/4. On conçoit sans peine les services que peut rendre ce petit réservoir adapté au tube. Qu'on le plonge verticalement dans un liquide, il s'en remplit par la petite ouverture ménagée sur une de ses faces, et le liquide pénètre dans le tube capillaire jusqu'à une certaine hauteur; si maintenant on incline le tube, la colonne capillaire prendra son équilibre dans celui-ci en s'allongeant d'une quantité proportionnelle à son inclinaison, en même temps qu'une bulle d'air entrera dans le réservoir pour remplacer le liquide qui en est sorti. Cette disposition a un autre avantage; c'est qu'elle ne nécessite qu'une quantité de liquide très-petite : quelques gouttes suffisent pour faire un essai. Mais ici se présente une objection : qui nous indiquera à partir de quel point nous devrons mesurer la colonnecapillaire? Et qui nous dit que ce point ne changera pas avec chaque liquide? Car, à chaque observation, il reste du liquide dans le réservoir, et cet excès est naturellement variable, et d'autant plus faible que le liquide s'élève plus haut dans le tube.

A cela nous répondrons que l'expérience nous a démontré que c'est toujours à l'origine du tube capillaire qu'il faut commencer à mesurer la colonne. Voici comment on peut expliquer ce fait, qui tout d'abord paraît étrange :

Cette bulle d'air plus ou moins volumineuse qui vient prendre la place du liquide, n'indique en rien son niveau dans le réservoir; car, pour qu'il y ait niveau il faut une surface plane, libre, et celle qu'affecte le liquide dans le réservoir est toujours sphérique, du moins dans les limites qu'il conviendra d'assigner aux dimensions de l'instrument. Là, comme dans le tube, l'action capillaire s'exerce en plein, et nous avons en présence deux ménisques de sens contraire ; seulement l'un, celui du tube a un rayon de courbure invariable, l'autre, celui du réservoir a un rayon de courbure qui va en s'agrandissant de plus en lus, et le liquide est entraîné dans le tube par la différence d'éner-

gie de ces deux forces ; la résultante de ces deux forces est évidemment de même nature qu'elle, et proportionnelle à leur intensité.

Ainsi, cette disposition du tube, loin d'être une cause d'erreurs, est au contraire très-avantageuse, puisque les inconvénients de la capillarité se trouvent corrigés par la capillarité elle-même. Mais pour qu'il en soit toujours ainsi, il ne faut pas que le tube dépasse certaines dimensions, qui dépendent des dimensions même de l'instrument. Dans celui que nous avons construit, pour que l'eau arrive à son point, qui est au sommet de l'échelle, il ne faut pas que le tube fasse avec l'horizontale un angle moindre de 5° ; pour cette inclinaison le tube a 1 mil. 30 de diamètre ; c'est la seule condition à remplir pour le diamètre ; il pourrait être beaucoup plus fin, et par suite faire un angle beaucoup plus grand ; mais nous savons les inconvénients des tubes fins ; ce serait retomber dans ce que l'on veut éviter. On fera donc bien de s'en tenir à des tubes pour lesquels l'angle d'inclinaison est de 5 à 7°.

Il est deux autres conditions que doivent remplir ces tubes : la première, indispensable dans toutes les opérations capillaires, est que le tube soit bien calibré ; car nous avons vu précédemment que la hauteur de l'ascension ne dépend que du diamètre du tube au point où s'arrête le ménisque. La seconde, qui dans les tubes verticaux n'est pas absolument nécessaire, mais qui a une importance capitale lorsqu'ils sont inclinés, est qu'ils soient bien dressés.

Description de l'appareil. — Graduation. — L'appareil en lui-même n'est autre chose qu'un plan incliné formé par une règle métallique articulée à ses deux extrémités ; l'une des deux articulations, celle de gauche est fixe, c'est la base du plan, l'autre, celle de droite, qui est par conséquent au sommet, est rendue mobile par un système de leviers auxquels le mouvement est communiqué par une vis. Le tube capillaire est placé sur ce plan incliné ; il vient buter par sa partie inférieure qui est le réservoir, contre la pointe d'une autre vis qui précise sa position sur la règle, pour telle ou telle température. A côté du

plan incliné se trouve fixé un niveau à bulle d'air ; un thermomètre complète l'appareil. Toutes ces pièces quand l'instrument est au repos sont renfermées dans une petite caisse rectangulaire longue de 35 centimètres, large de 5 et haute de 2,5, ce qui rend l'appareil très-portatif.

Voici en quelques mots le jeu de cet appareil :

On ouvre la boîte et on la place toute ouverte dans une position horizontale, ce que l'on reconnaît au moyen du niveau à bulle d'air ; on tourne la vis de droite de manière à donner à la règle de l'instrument une inclinaison quelconque ; en tournant la vis de gauche on voit une aiguille se mouvoir sur un arc de cercle divisé en 30 parties égales dont chacune correspond à 1 degré du thermomètre, on arrête cette aiguille dans son mouvement quand elle marque la division correspondant au degré de température indiqué par le thermomètre ; cela fait, on remplit le tube avec de l'eau, on le met sur le plan incliné dans la position qu'il doit occuper, et l'on fait varier l'inclinaison dans un sens ou dans l'autre jusqu'à ce que le sommet de la colonne capillaire coïncide avec la division extrême de l'échelle ; l'instrument est ainsi réglé. Pour ne pas recommencer chaque fois cette opération, il était nécessaire d'avoir des points de repère qui permissent, tant qu'on se servirait du même tube de lui donner du premier coup et invariablement toujours la même inclinaison : un moyen très-simple se présentait, c'était de compter le nombre de tours et de fractions de tours qu'il fallait faire exécuter à la vis de droite pour amener la règle de la position horizontale à la position inclinée qu'on venait de déterminer. Pour compter ces tours on a tracé sur la glissière entraînée par le mouvement de la vis des divisions distantes l'une de l'autre de la longueur de son pas, et afin d'apprécier les fractions de tours, le corps de la vis est traversé par une aiguille qui se meut sur un cercle divisé. En regard des divisions indiquant les tours de vis, on en a tracé d'autres qui indiquent l'angle que le tube fait avec l'horizontale.

On vient de voir que la règle sur laquelle on place le tube portait

une échelle ; il importe de dire sur quel principe les divisions en ont été établies. Primitivement notre graduation était arbitraire, à partir du bas jusqu'au sommet la règle était divisée en centimètres et en millimètres. Mais nous n'avons pas tardé à reconnaître que cette graduation était défectueuse en ce sens qu'elle ne se rapportait à rien, et qu'elle pourrait être remplacée par une autre beaucoup plus avantageuse. Ce que nous nous proposions surtout, c'était de *comparer* les actions capillaires des différents liquides; or, il fallait pour cela adopter un terme de comparaison ; tout naturellement c'est l'eau que nous avons choisie, comme étant le liquide auquel on rapporte toutes les propriétés des autres; elle se recommandait à nous à un autre titre : c'est elle qui s'élève le plus haut dans les tubes capillaires, à de très-faibles exceptions près.

Un trait a donc été placé près du sommet de la règle, en regard duquel on a écrit 100, un autre à la partie inférieure, correspondant à l'origine du tube capillaire, c'est le zéro; l'intervalle a été divisé en cent parties égales, un vernier permet d'apprécier les dixièmes de division.

Ainsi on peut mesurer la colonne capillaire de l'eau à 1 millième près de sa longueur totale.

Mode d'emploi. — Nous ne reviendrons pas sur ce qui a été dit plus haut relativement à la manière de régler l'instrument; cependant nous croyons utile d'insister sur quelques précautions à prendre dans le remplissage et l'emploi du tube. On doit le tenir verticalement pour le plonger dans le liquide, le retirer de même et sans secousses, l'incliner, l'orifice du réservoir étant en dessus, pour faire rentrer un peu d'air ; car, en négligeant cette précaution, on ne pourrait l'essuyer sans faire sortir du liquide. Par des inclinaisons ménagées, on promène le ménisque dans toute l'étendue du tube, et on observe s'il monte et descend bien régulièrement; car, s'il s'avançait par saccades, ce serait une preuve qu'il contient quelques impuretés, et il faudrait avant tout le

nettoyer. Pour cela il y a une chose bien simple à faire, c'est de le vider et de le promener quelques instants sur la flamme d'une lampe à alcool; en ne le chauffant pas au-dessus du rouge sombre on ne risquera pas de le déformer, et on détruira les poussières ou les matières grasses qui le souillent On arriverait encore au même but d'une manière plus expéditive et plus sûre, en le remplissant d'acide sulfurique, et chauffant beaucoup moins.

Quand il est refroidi on le lave à l'eau, et on observe alors que le ménisque ne subit plus dans son parcours la moindre déformation. Le tube une fois rempli on le couche sur la règle, l'orifice du réservoir étant toujours placé en dessus.

Au bout d'un temps qui n'est pas très long, mais variable avec la nature du liquide et avec la température, et qui en général ne dépasse guère une à deux minutes, on observe le point où s'arrête le liquide, on en prend note, et si la colonne s'est arrêtée à son point en montant, on l'oblige à le dépasser en inclinant davantage le tube, et à y revenir en descendant. On lui fait subir ainsi plusieurs balancements jusqu'à ce que le point auquel elle se fixe demeure invariable. Le nombre inscrit en face de ce point, sur la règle, indique le rapport de l'ascension capillaire de ce liquide à celle de l'eau.

Ainsi le sulfure de carbone s'élève à 34,5, cela veut dire que la hauteur capillaire de ce liquide n'est que les 34,5|100 ou les 0,345 millièmes de celle de l'eau, toutes choses étant égales d'ailleurs.

Le même tube peut servir pour tous les liquides qui ne sont pas de nature à le graisser; pour ceux-ci, on doit avoir un tube spécialement affecté à leur usage; celui qui sert pour les premiers se lave à l'eau ou l'alcool, le second, à l'éther, la benzine, en un mot, à un liquide approprié.

Il est à peine besoin de dire que le liquide à essayer ne doit pas contenir de matières en suspension; s'il en était ainsi, il faudrait préalablement le filtrer.

Corrections de température. — On a vu précédemment que pour corriger dans notre instrument les effets de la température, il fallait faire subir au tube de petits déplacements le long de la règle. Il convient de dire maintenant sur quoi nous nous sommes basés pour en agir ainsi. On savait depuis longtemps que l'abaissement de température faisait monter la colonne, et que l'élévation la faisait descendre. Gay-Lussac supposait que pour un même liquide les différences de niveau sont en raison directe des densités, c'est-à-dire que pour un abaissement de température qui augmente de 1|100, par exemple, la densité d'un liquide, la hauteur de l'ascension est aussi augmentée de 1|100; il faut dire aussi qu'il n'a pas fait de cette question une étude spéciale, et qu'il s'en rapportait probablement aux considérations théoriques données par Laplace. Simon de Metz est arrivé, en opérant sur l'eau à 0° et à 100°, à peu près aux mêmes conclusions. Cependant, MM. Brunner et Frankenheim ont trouvé que la hauteur de l'eau dans les tubes décroît un peu plus vite que si elle restait proportionnelle à la densité.

C'était donc à des expériences précises à nous dire dans quelle mesure la température agissait sur l'action capillaire, et c'est vers ce but que nous avons dirigé nos premiers efforts, et tant qu'il n'eût pas été atteint, il ne nous était pas possible de faire un pas de plus. Si d'une opération à l'autre, ou dans le cours même d'une opération, la température avait changé, les résultats n'étaient plus comparables. Nos expériences ont porté sur plusieurs liquides s'élevant à des hauteurs très différentes de l'échelle, mais spécialement sur l'eau et l'alcool. Le tableau suivant donne les résultats fournis par l'observation directe.

TEMPÉRATURE	EAU		ALCOOL à 87°	
	DENSITÉS	RAPPORT des hauteurs capillaires	DENSITÉS	RAPPORT des hauteurs capillaires
0	0.999	101.3	0.856	41.7
10	0.999	100.7	0.848	41.0
15	0.999	100.0	0.844	40.0
20	0 998	99.7	0.840	39.3
25	0.996	98.7	0.836	38.9

Ces chiffres peuvent se passer de commentaires, car ils parlent assez d'eux-mêmes. On remarquera tout de suite que la colonne d'eau et celle d'alcool ont diminué d'une quantité sensiblement égale pour la même élévation de température, ce qui fait que les rapports de hauteurs capillaires entre les deux liquides sont variables avec elle. L'action capillaire est donc influencée d'autant plus par cette cause, que le liquide descend plus bas dans l'échelle ; c'est qu'en effet les coefficients de dilation de l'eau et de l'alcool sont à peu près dans un rapport inverse de celui de leurs hauteurs dans un tube capillaire. Ce rapprochement donne une sorte d'explication du phénomène, non pas que la dilatation produite soit suffisante pour motiver la dépression, mais parce que les forces qui sont ici en jeu ont les plus grandes analogies, et que les influences qu'elles subissent de la part d'une même cause, la chaleur, sont évidemment corrélatives.

En résumé, quelle que soit la part qui revienne à la dilatation du liquide dans les variations que la température fait éprouver à la colonne capillaire, il n'en reste pas moins établi d'après ces expériences :

1° Que la hauteur du liquide n'est pas directement proportionnelle

à sa densité, qu'elle croît plus rapidement que cette densité, et cela d'autant plus que le liquide s'élève moins haut dans l'échelle.

2° Que pour les deux liquides essayés les hauteurs capillaires varient d'une quantité sensiblement égale.

Ce qui a été observé pour l'eau et l'alcool n'est pas un fait isolé, il a été vérifié aussi pour l'éther et l'essence de térébenthine et il est très probable qu'il se reproduirait, à de petites différences près, pour tous les autres liquides. Nous avons donc admis, par analogie, que, pour une même élévation de température, la hauteur capillaire décroissait d'une même quantité, quel que soit le point de l'échelle auquel parvint le liquide, c'est-à-dire que les corrections de température une fois faites pour l'eau l'étaient aussi pour tous les autres liquides, et c'est sur ce principe qu'est basée, dans notre instrument, la modification relative à ces corrections.

L'instrument est gradué pour la température de 15°. Dans toutes les opérations dont nous allons bientôt donner les résultats, les corrections ont été faites à chaque expérience; la hauteur a été ramenée à ce qu'elle serait à cette température; les chiffres que nous donnons sont vrais pour 15°, mais seulement pour 15°.

CHAPITRE III.

RELATION QUI EXISTE ENTRE LA FORMATION DES GOUTTES ET L'ASCENSION DES LIQUIDES DANS LES TUBES CAPILLAIRES.

Aussitôt le capillarimètre construit, notre première idée fut de le faire servir à doser l'alcool dans les liqueurs qui en renferment. Pour cela, nous avons, par de nombreuses expériences, construit une table qui fait connaître par la hauteur à laquelle s'élève un liquide alcoolique, la quantité en volumes d'alcool qu'il contient, ou, si l'on veut, son degré à l'alcoomètre centésimal. Les longueurs ont été portées sur

une bande de papier, afin d'avoir une échelle qui, portée sur la règle de l'instrument, indiquerait tout de suite la teneur en alcool d'une liqueur. Cette échelle nous parut très curieuse, en ce sens que les degrés, qui sont très rapprochés pour les alcools forts, vont en s'espaçant de plus en plus au fur et à mesure que le titre s'abaisse. Cependant ce fait n'était pas nouveau pour nous; nous avions observé quelque chose d'analogue dans un instrument présenté l'an dernier à la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, par M. Limousin, et que ses auteurs, MM. Berquier et Limousin, ont appelé alcoomètre-œnomètre. Comme son nom l'indique, il est destiné à déterminer la richesse alcoolique des vins; il est basé sur la diminution de volume que subissent les gouttes d'une liqueur quand son titre alcoolique s'élève ou inversement. L'échelle de cet instrument et la nôtre présentaient une telle analogie, qu'il nous vint immédiatement à l'esprit que ces deux moyens de dosage, en apparence si différents, pourraient bien reposer sur le même principe, et que ces deux effets, en tout semblables devaient probablement être attribués à une même cause. Dès lors, il était évident pour nous qu'il y avait une relation étroite entre ces deux ordres de phénomènes.

M. Lebaigue, dans un mémoire où il relate les résultats de ses expériences sur l'écoulement des liquides par gouttes (1), dit de la capillarité que c'est une des causes qui influent le plus sur le volume des gouttes et, par suite, sur leur poids. Il a même cherché, mais sans en trouver, s'il n'y avait pas de relation directe entre la densité et le poids des gouttes, d'une part, la capillarité et le poids des gouttes d'autre part. Cependant il persistait à croire qu'il y avait là quelque chose, et il en revenait à ce fait, que l'eau, qui est le liquide le plus influencé par l'action capillaire, est aussi celui qui donne les gouttes les plus pesantes. A quoi attribuer l'insuccès des recherches de M. Lebaigue dans ce sens? C'est, croyons-nous, à ce qu'il rapprochait deux choses

(1) Journal de pharmacie et de chimie. Février 1868.

tout à fait incomparables : un poids, celui de la goutte, et un volume, celui de la colonne ascensionnelle dans un tube capillaire, volume mesuré par sa hauteur ; et c'est en outre aux difficultés que présentent en général les opérations de capillarité.

Grâce à notre instrument, nous avons pu déterminer le pouvoir capillaire d'un grand nombre de liquides, mesurer avec précision les longueurs des colonnes soulevées, et c'est en comparant successivement le volume et le poids de la goutte au volume et au poids de la colonne capillaire, que nous sommes arrivés à cette relation très simple et très naturelle :

Les hauteurs capillaires auxquelles s'élèvent différents liquides sont entre elles comme les volumes des gouttes de ces mêmes liquides.

Ou encore :

Les poids de leurs colonnes capillaires sont entre eux comme les poids de leurs gouttes, toutes choses égales d'ailleurs.

Ainsi, plus est grande la hauteur à laquelle parvient un liquide dans un tube capillaire, plus la goutte de ce liquide est volumineuse, et inversement. D'après cela, le volume de la goutte d'eau étant pris pour unité, comme dans le capillarimètre, ce liquide s'élève au point 100, le volume de la goutte d'un liquide quelconque sera donc donné immédiatement par le nombre marqué au trait où ce liquide s'arrête dans le tube. Par exemple, l'essence de térébenthine s'élève à 41, l'alcool absolu à 39, l'acide cyanhydrique pur à 36, cela veut dire que la goutte de chacun de ces liquides est respectivement les 41|100, les 39|100 et les 36|100 en volume de celle de l'eau.

Ainsi se trouvera déterminé le volume d'une goutte à 1|100 et au besoin à 1|1000 près. Cette excessive sensibilité nous a permis de trouver des différences là où n'en ont pas observé ceux qui se sont livrés avec toutes les précautions possibles à la détermination expérimentale des gouttes. Il est vrai que toutes les mesures qui ont été faites dans ce sens avaient pour but, non pas les volumes, mais les poids, car, ce qui importe au pharmacien qui compte un liquide par gouttes, c'est,

avant tout, la quantité pondérable de liquide versé. Aussi, les chiffres qui ont été donnés pour un certain nombre de liquides, représentent le poids de la goutte de chacun de ces liquides, par rapport au poids de la goutte d'eau pris pour unité; ce poids a été fixé par le Codex à 5 centigrammes pour la température de 15° environ; et un compte-goutte ne doit être employé en pharmacie, qu'autant qu'il satisfait à cette condition, de donner pour un gramme d'eau distillée, 20 gouttes à cette température. Les nombres établis pour les autres liquides représentent, par cela même, le poids de 20 gouttes de chacun de ces liquides, versés avec le même instrument et dans les mêmes conditions. C'est sur les nombres donnés, tant dans le Codex, que dans l'Officine de M. Dorvault, que nous nous sommes basés pour établir la relation énoncée. Ces nombres ont été déterminés à l'aide de la balance de précision, avec des compte-gouttes bien réglés, et avec une exactitude que nous n'aurions pu atteindre; nous les avons donc provisoirement considérés comme vrais, et nous nous sommes uniquement attachés à voir s'ils concordaient avec les indications de notre instrument. Or le capillarimètre ne nous donne immédiatement que le volume de la colonne; pour en avoir le poids, nous avons dû prendre la densité de chacun des liquides soumis à l'expérience, ce qui a été fait avec autant de soin que possible et par la méthode du flacon.

Cette densité une fois connue, nous n'avions pour obtenir le poids de la colonne qu'à la multiplier par la longueur de celle-ci. La longueur de la colonne d'eau étant l'unité, la densité de ce liquide étant 1, le poids de la colonne capillaire est encore l'unité, et c'est au poids de cette colonne que nous rapportons celui de toutes les autres. Ainsi, la colonne ascensionnelle de chloroforme étant 0,256 de celle de l'eau, sa densité 1,48, le poids de la colonne soulevé sera 0,378. Or ce rapport est précisément celui qui se trouve dans le Codex pour le poids de la goutte de chloroforme à celle de l'eau. Nous avons essayé ainsi tous les liquides dont le poids des gouttes a été déterminé, et les nombres que nous avons trouvés sont très sensiblement les mêmes que ceux qui

ont été donnés. Ils sont identiques pour tous les liquides d'une composition bien définie; si quelques légères différences ont été observées, c'est surtout pour les médicaments composés, car, quelque soin que l'on mette à leur préparation, il est bien difficile de les obtenir toujours semblables à eux-mêmes, et nous verrons bientôt combien sont nombreuses les influences qui modifient les propriétés capillaires des liquides.

Toutes ces causes, jointes aux erreurs inévitables d'observations, expliquent les énormes différences que l'on rencontre dans les chiffres qui ont été publiés successivement sur cette matière. Il n'y a pas bien longtemps encore, on admettait que le poids de la goutte d'un liquide est proportionnel à sa densité. Plus récemment, O. Réveil a fait voir toute la fausseté de cette hypothèse, et les nombres qu'il a donnés sont en opposition complète avec ceux de l'ancien Codex, sans cependant être eux-mêmes tout à fait exacts, car ils diffèrent en plusieurs points de ceux inscrits au nouveau Codex. On peut dire que ces derniers, et ceux plus nombreux rapportés dans l'Officine, se rapprochent autant que possible de l'expression de la vérité.

Ainsi se trouve confirmée la relation que nous avons énoncée plus haut, rattachant d'une manière intime la formation des gouttes à l'ascension d'un liquide dans un tube capillaire. Ces deux ordres de phénomènes ne sont donc que des manifestations différentes d'une même force, et cette force, on la devine : c'est la *cohésion*.

Aussi toutes les causes qui modifieront le pouvoir capillaire des liquides modifieront leurs gouttes de la même manière et dans le même sens, et pour ne laisser aucun doute à cet égard, nous allons pousser un peu plus loin cette étude comparative, en quittant les effets pour remonter aux causes.

Nature des tubes. — Il a été démontré que la hauteur capillaire est indépendante de la nature du tube, à la condition que celui-ci soit mouillé par le liquide; de même, l'expérience a prouvé que la nature

du tube d'écoulement est sans influence sur le volume des gouttes, tant que la paroi extérieure est mouillée par le liquide.

Formes. Dimensions. — La forme du tube n'a aucune influence sur la capillarité; la hauteur ne dépend que de la section du tube au point où le ménisque s'arrête. Il en est encore de même pour les gouttes : quelle que soit la forme que l'on donne au compte-gouttes, quel que soit le diamètre intérieur de l'orifice de sortie, le volume des gouttes n'en sera pas changé, seulement elles se succèderont plus ou moins rapidement. Ce qui importe surtout, c'est la *section horizontale* du tube d'écoulement, orifices et parois comprises, c'est le diamètre du cylindre liquide dont la rupture produit la goutte.

Température. — Nous avons étudié plus haut l'influence de la température sur la capillarité; si l'on se reporte aux résultats de nos expériences, on verra que la colonne d'eau, pour une élévation de température de 10° (15° à 25°) a perdu 1/60 environ de son poids, et celle de l'alcool, dans les mêmes limites, 1/55; ces rapports sont peu éloignés l'un de l'autre, et l'on peut dire, en général, que la température modifie les gouttes, non pas d'une manière égale, mais en proportion de leur poids. M. Lebaigue a trouvé, par l'expérience, que la goutte d'eau subit pour chaque 10° une diminution de 1/52 de son poids. La petite différence que l'on observe entre ce rapport et le nôtre peut tenir à ce qu'il a opéré à des températures plus élevées que nous. Il n'a essayé que l'eau, et il pense qu'il en est de même pour tous les autres liquides; nos observations ne sont pas d'accord avec ses prévisions. Il ajoute, et avec raison, que ces différences sont négligeables dans la pratique.

Densité. — On sait que la hauteur à laquelle parvient un liquide dans un tube capillaire est tout à fait indépendante de sa densité; pour n'en citer qu'un exemple, nous dirons que l'alcool absolu s'élève à la même

hauteur que l'acide sulfurique monohydraté; or la densité du second est presque deux fois et demi celle du premier.

La même chose a été observée pour le volume des gouttes.

Conclusions. — Il serait superflu de continuer plus longtemps ce parallèle; en présence d'analogies si frappantes, tant dans les effets que dans les causes, on a le droit d'affirmer la relation énoncée précédemment, et de conclure à une force unique se manifestant à nous sous des aspects différents. Et en effet, le poids d'une goutte d'eau se détachant d'une colonne d'eau ne donne-t-il pas la mesure de la *cohésion* de ce liquide? D'autre part, n'admet-on pas aujourd'hui, conformément aux idées de Laplace, que, dans un tube capillaire, l'attraction du solide pour le liquide n'a d'autre effet que de mouiller le solide, que cet effet produit, le poids de la colonne soulevée ne dépend que de la *cohésion* propre du liquide. Ainsi, le poids de la goutte, comme le poids de la colonne soulevée, donnent la mesure de la *cohésion* du liquide. Il ne faut donc plus s'étonner que ces deux quantités, qui sont égales à une troisième, soient égales entre elles. C'est pourquoi, dans tout ce qui va suivre, nous emploierons indifféremment l'une pour l'autre, ces trois expressions équivalentes : *poids de la goutte*, *poids de la colonne capillaire, cohésion.* Tout ce que nous dirons de l'une pourra s'appliquer aux autres. Avant d'étudier les changements qui surviennent dans la cohésion des liquides, par la présence de matières étrangères en dissolution, il est indispensable de connaître les valeurs de cette cohésion pour un certain nombre de liquides simples. Nous résumons dans le tableau suivant les principaux résultats fournis par le capillarimètre, aidé du densimètre. Ils suffiront pour donner une idée des limites dans lesquelles varie la cohésion des liquides.

NOMS DES LIQUIDES	DENSITES	COLONNE CAPILLAIRE		NOMBRE DE GOUTTES pour un gramme
		Rapport des hauteurs ou volume des gouttes	Rapport des poids Poids des gouttes Coefft. de Cohésion	
Eau distillée	1,000	1,000	1,000	20
Acide chlorhydrique	1,160	0,825	0,957	21
Glycérine	1,235	0,700	0,865	23
Ammoniaque (liq.)	0,930	0,870	0,809	25
Acide azotique	1,420	0,558	0,792	25
— sulfurique	1,840	0,385	0,708	28
— cyanhydrique $\frac{1}{10}$	0,970	0,680	0,660	31
Brôme	2,91	0,195	0,567	34
Acide azotique pur	1,512	0,370	0,560	34
Créosote	1,037	0,493	0,511	39
Huiles d'amandes douce	0,918	0,490	0,449	45
— blanche	0,923	0,480	0,443	45
Sulfure de carbone	1,270	0,345	0,438	46
Huile de croton	0,925	0,470	0,434	46
Essence de Menthe	0,890	0,436	0,388	52
Alcool à 60°	0,914	0,420	0,384	52
Acide acétique cristallisé	1,063	0,360	0,382	52
Chloroforme	1,480	0,256	0,378	53
Éther acétique	0,920	0,385	0,354	57
Alcool amylique	0,818	0,400	0,327	61
Huile de pétrôle	0,720	0,442	0,316	63
Alcool méthylique	0,798	0,392	0,312	64
Alcool absolu	0,795	0,390	0,310	65
Benzine	0,750	0,393	0,295	66
Huile légère de houille	0,680	0,396	0,272	73
Acide cyanhydrique pur	0,697	0,360	0,250	80
Ether sulfurique	0,730	0,336	0,245	81

CHAPITRE IV.

CHANGEMENTS PRODUITS DANS LA COHÉSION DES LIQUIDES PAR LA PRÉSENCE DES MATIÈRES EN DISSOLUTION

1° Action des matières solides sur la cohésion de l'eau et de l'alcool.

Voici comment s'exprime (1) O. Réveil à l'égard des gouttes :

« Le poids des gouttes de teintures éthérées est exactement celui de « l'éther pur ; les dissolutions salines, l'eau sucrée, donnent des poids « fort comparables à celui de l'eau. Il semblerait démontré que les corps « en dissolution dans les liquides, tant qu'il n'y a que simple solution « et non combinaison chimique, ne modifient pas sensiblement la cohé- « sion du dissolvant. Le nouveau compte-gouttes de Salleron fait soup- « çonner que tout n'est pas dit touchant la constitution moléculaire « des liquides. »

Notons cependant qn'il avait trouvé la goutte de sirop de sucre du poids de 0 gr.528 ; elle sortait donc de la règle commune.

Plus récemment, M. Lebaigue dit que les matières solides en dissolution dans l'eau diminuent le volume, mais n'influent pas sur le poids des gouttes d'une manière appréciable; il ne trouvait non plus qu'une exception, le sirop de sucre. Il avait reconnu de plus que les matières

(1) Formulaire raisonné, 1865.

en dissolution dans l'alcool ne changent pas davantage le poids de la goutte du dissolvant.

Voila ce qu'on savait des gouttes; d'un autre côté on avait reconnu par l'expérience que la hauteur capillaire à laquelle s'élevait une dissolution saline était sensiblement en raison inverse de la densité, en sorte que le poids de la colonne soulevée était à peu près le même que celui de l'eau pure. C'était donc l'eau qui parvenait à la plus grande hauteur. Cependant on avait été forcé aussi de reconnaître qu'une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque s'élevait davantage encore.

Ainsi de part et d'autre s'élevaient des anomalies inexplicables. Les quelques essais que nous avons faits dans ce sens avec le capillarimètre nous mettent à même de résoudre cette question d'une manière très simple; car ce qui était regardé comme l'exception est devenu pour nous la règle, et nous pouvons dire dès maintenant d'une manière générale.

Toutes les fois que l'on fait entrer en dissolution dans un liquide une matière solide cristallisable et fixe, ou tout au moins peu volatile, la cohésion du dissolvant se trouve augmentée d'une manière variable avec la substance, et d'autantplus appréciable que la dissolution est plus concentrée. Et inversement.

A l'appui de ces deux propositions, nous donnons dans le tableau suivant les principaux résultats auxquels l'expérience nous a conduits; aux colonnes augmentation et diminution on trouvera les quantités dont le coefficient de cohésion a été augmenté ou diminué. Les recherches ont porté sur l'eau et l'alcool à différents degrés.

DISSOLVANT	MATIÈRE SOLIDE en DISSOLUTION	DENSITÉS	AUGMENTATION du coefficient de cohésion	DIMINUTION du coefficient de cohésion
Eau distillée.	Chlorure de Calcium	1,380	0,255	»
	— id.	1,190	0,145	»
	— d'Ammonium...	1,075	0,030	»
	— de Sodium	1,180	0,097	»
	Sulfate de Soude.........	1,075	0,026	»
	— de Cuivre.........	1,210	0,028	»
	Carbonate de Potasse.....	1,115	0,035	»
	Iodure double de Mercure et de Potassium........	1,235	0,025	»
	Soude caustique..........	1,320	0,247	»
	Acide chromique.........	1,515	0,045	»
	Sucre	1,320	0,081	»
	id.	1.200	0,020	»
	Gomme arabique.........	1,030	»	0,068
	id.	1,020	»	0,030
	Acétate d'Ammoniaque ...	1,040	»	0,068
	Hydrate de Chloral.......	1,076	»	0,376
Alcool à 90°	Iode	0,860	»	0,006
— 60°	Camphre................	0,925	»	0,004
— 64°	Bi-chlorure de cuivre.....	0,993	0,007	»
— 60°	Sucre...................	1,100	0,012	»
— 60°	Glycose................	1,100	0,012	»

En jetant les yeux sur ce tableau, on voit que les nombres qui y sont inscrits justifient pleinement la règle énoncée, et donnent raison des faits qui s'écartaient de cette prétendue loi qui assignait à l'eau, entre tous les liquides le coefficient de cohésion le plus élevé, et, en présence de ces résultats, nous ne sommes plus surpris que la solution de chlorhydrate d'ammoniaque s'élève plus haut que l'eau dans un tube capil-

laire, ni que la goutte de sirop de sucre pèse plus que la goutte d'eau, surtout si nous la comparons à celle de soude caustique. Ce tableau nous présente en outre une particularité bien digne de remarque, c'est que la gomme, matière incristallisable, affaiblit la cohésion de l'eau d'une manière très notable.

Pour bien nous convaincre que ce fait n'était pas accidentel, unique dans son genre, nous avons essayé d'autres matières analogues, la gélatine et l'albumine. La même action s'est produite, avec cette différence, toutefois, que l'albumine dissoute dans l'eau, même en faible proportion, enlève à ce liquide presque toute sa mobilité ; la solution ne se meut qu'avec une difficulté extrême dans le tube capillaire. En présence de cette dissimilitude, ou mieux de cette opposition complète d'action que subit la cohésion du véhicule suivant que la substance dissoute est ou n'est pas cristallisable, n'est-il pas permis de faire un nouveau rapprochement entre le pouvoir capillaire et le pouvoir dialytique? Si la capillarité n'est pas la seule cause de la dialyse, on ne peut pas nier qu'elle n'entre pour sa part dans la production de ces phénomènes, sans doute plus complexes. On a déjà reconnu que l'intervention de certaines matières, le chlorure de sodium, entre autres, favorisait la dialyse (Bouis). S'il en est ainsi, le capillarimètre pourra donner des indications à cet égard, et il donne à prévoir déjà que le chlorure de calcium agira dans le même sens, et plus avantageusement. Le temps nous manque pour poursuivre des recherches sur ce sujet plein d'intérêt et d'actualité.

Encore un fait à signaler, et qu'il était facile de pressentir, c'est que les matières qui retardent le plus l'ébullition de l'eau sont aussi celles qui augmentent le plus sa cohésion à la température ordinaire.

2° Action des gaz sur la cohésion de l'eau.

Nous devrions, pour suivre un ordre logique, parler maintenant de l'action des liquides, mais nous préférons placer ici celle des gaz, d'autant plus que nous n'avons que peu de choses à en dire.

Nous n'en avons essayé qu'un petit nombre, le chlore, l'acide sulfhydrique, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. Les résultats obtenus sont en rapport avec nos prévisions, leur mode d'action est le même, et peut se traduire ainsi :

Toutes les fois qu'un liquide tient un gaz en dissolution, la cohésion de ce liquide est diminuée, et cela dans une proportion d'autant plus notable que la quantité de gaz dissoute est plus considérable.

Du reste, comme de tous les gaz soumis à l'expérience aucun n'est permanent, on retombe dans le cas du mélange de deux liquides ; car il est généralement admis que l'on doit considérer ces gaz comme étant à l'état liquide dans leurs dissolutions, du moins en très grande partie. Or, nous allons voir que toujours la cohésion de l'eau est affaiblie par son mélange avec d'autres liquides, à part quelques exceptions que nous allons bientôt signaler.

3° Action de quelques liquides sur la cohésion de l'eau, et applications qui en dérivent.

Cette question, qui a fait l'objet de nos préoccupations les plus constantes, demande, pour être traitée avec quelques développements, beaucoup plus de temps que nous n'avons pu lui en consacrer, surtout quand on songe combien est longue la liste des liquides simples solubles dans l'eau, au moins en partie. Aussi nous sommes-nous bornés à faire des essais sur les liquides les plus fréquemment employés, et ceux, par conséquent, qu'il était le plus utile de pouvoir doser, et ce sont ces essais qui nous ont conduit aux plus belles applications du capillarimètre.

Il y a deux grandes divisions à établir parmi les liquides, suivant qu'ils sont solubles dans l'eau en toutes proportions, ou seulement en certaines proportions.

§ I. Liquides solubles dans l'eau en toutes proportions.

A. — Acides minéraux.

Acide Sulfurique. SO^3,HO. — Nous avons fait des mélanges d'eau et d'acide sulfurique en un grand nombre de proportions, et nous avons observé ce résultat remarquable, que le poids de la colonne capillaire augmente avec la quantité d'acide jusqu'à ce que ce dernier soit dans la proportion de 60 °/₀ environ, qu'à partir de ce point jusqu'à 82 °/₀ le poids de la colonne reste stationnaire, et qu'au delà de ce terme il décroît très rapidement, au point que le poids de la colonne d'acide monohydraté pur ne soit plus que de 0,708 de celui de l'eau. Ainsi l'acide sulfurique produit, dans son mélange avec l'eau, deux effets tout à fait contraires. Tant que la proportion d'eau ne dépasse pas 82 °/₀, la cohésion de l'eau se trouve augmentée pour se trouver ensuite diminuée d'une manière très notable. Pour rendre plus sensible aux yeux, et pour dispenser de recourir aux tables dans l'essai d'un acide sulfurique, nous avons représenté par une courbe les variations de longueur de la colonne capillaire, et par une autre courbe les variations de poids, et cette dernière est nettement brisée en deux endroits.

Aux sommets des deux angles qui en résultent correspondent précisément des combinaisons définies d'acide sulfurique et d'eau, $SO^3 2HO$ à 82 °/₀ et $SO^3 3HO$ à 57 °/₀. Comme on le voit, les changements survenus dans la cohésion du mélange nous prouvent, tout aussi bien que la chaleur dégagée dans les combinaisons, l'existence de deux hydrates d'acide sulfurique autres que le monohydrate, ce sont le bi et le trihydrate. Il y en a probablement d'autres encore, mais que nous n'avons pu saisir nettement.

Acide azotique. $AzO^5 HO$. — On a opéré comme sur le précédent, et on a obtenu des résultats généraux analogues; cependant, chose digne de remarque, la colonne descend proportionnellement à la quantité d'acide contenue dans le mélange, en sorte que la ligne menée par les

sommets des hauteurs capillaires, est parfaitement droite, et n'offre aucun de ces angles signalés pour l'acide sulfurique, ce qui nous ferait supposer avec certains chimistes qu'il n'existe pas en réalité d'hydrate défini d'acide azotique, autre que le monohydrate.

Leur dosage.—Si maintenant on se reporte aux courbes qui représentent les décroissements de longueur des colonnes capillaires de ces acides, on voit que l'une est droite, et l'autre légèrement brisée, ce qui veut dire que pour une même quantité d'acide de plus dans le mélange, la colonne a diminué d'une quantité sensiblement égale; ou, en d'autres termes, si l'on construit pour chacun une échelle, qui, placée sur la règle de l'instrument, fasse connaître la quantité pour 100 d'acide contenu dans le mélange, les divisions de cette échelle seront à peu près régulièrement espacées, et l'on pourra doser avec autant d'exactitude les acides forts que les acides faibles. Il y a plus, là où les indications de l'aéromètre sont presque nulles pour les acides sulfuriques très concentrés se rapprochant de SO^3HO, celles du capillarimètre sont amplifiées, et son emploi permettra d'affirmer d'une manière précise si un acide est à 95, 98 ou 99 °/₀, ce qu'il n'est pas possible de faire avec l'aréomètre. Outre les courbes dont nous venons de parler, et qui peuvent servir avec l'instrument à titrer un acide, nous avons dressé des tables spécialement affectées à cet usage.

B. — Acides organiques.

Acide acétique, $C^4 H^4 O^4$. — Essai des Vinaigres. — La détermination des différents points de l'échelle de cet acide a été faite avec tout le soin possible. On la trouvera à la table générale des dosages. Si l'on examine les variations de poids ou de volume de la colonne capillaire, on est étonné de voir cet acide agir sur la cohésion de l'eau, tout autrement que les précédents. L'ascension capillaire décroît très rapidement, mais cette décroissance devient de moins en moins rapide au fur et à me-

6

sure que la proportion d'acide augmente. Aussi la courbe qui représente les variations de longueur que subit la colonne capillaire, au lieu de rapprocher plus ou moins d'une droite allant du point le plus haut, qui est la hauteur de l'eau, au point le plus bas, qui est celle de l'acide, s'infléchit brusquement vers le sommet de l'angle jusqu'à ce que le mélange contienne 30 p. 100 d'acide, et à partir de ce point jusqu'à l'extrémité elle suit une direction à peu près rectiligne. Que si nous construisons une échelle faisant connaître immédiatement les quantités pour 100 d'acide contenues dans un mélange, les divisions à partir du zéro seront d'abord très espacées, au point que les acides faibles pourraient être dosés à un millième près ; elles iront, il est vrai, en se rapprochant jusqu'à 100, ce qui n'empêchera pas que pour les acides pyroligneux du commerce, l'approximation sera encore portée au 100°. C'est assez dire tout le parti que l'on peut tirer du capillarimètre pour le dosage de cet acide, et les avantages offerts par ce procédé sur tout ceux qui ont été proposés jusqu'à ce jour.

On peut nous objecter que, dans la pratique on n'a pas toujours affaire à des mélanges d'acide acétique pur et d'eau pure ; que pour les vinaigres, par exemple, il se rencontre, surtout dans ceux de bonne qualité de petites quantités de sels, de matières extractives et d'alcool, capables d'influencer les résultats. Pour ce qui est de l'alcool, des expériences directes nous ont prouvé que, fut-il même pour 1/3 par rapport à l'acide dans le mélange, la colonne ne s'en fixe pas moins au point qu'elle atteindrait si l'alcool était remplacé par de l'eau. Quant aux matières solides, à supposer même qu'elles fussent ajoutées pour donner au produit la densité d'un bon vinaigre, les indications de l'instrument n'en seront pas changées d'une manière appréciable. Il va de soi que si l'on a substitué à l'acide acétique, un acide minéral, sulfurique, chlorhydrique, azotique, la capillarité ne les fera pas reconnaître, mais elle permettra encore de soupçonner immédiatement cette substitution frauduleuse, en constatant l'absence de l'acide

acétique, les corps précédents ayant à cette dose une influence négligeable sur la cohésion de l'eau.

Pour ce qui est des acides pyroligneux du commerce, la petite quantité de matière empyreumatique qu'ils renferment n'a aucune action sur les résultats; c'est ce qui a été vérifié à l'aide de dosages compararatifs par le procédé de Descroisilles. C'est tout au plus si le vinaigre radical, qui est cependant de l'acide acétique très impur, chargé d'acétone, accuse 1 à 2 pour 100 d'acide acétique en plus qu'il n'en contient réellement.

Si l'on avait à essayer un acide très concentré, il conviendrait pour en déterminer le titre avec plus de certitude, de le mélanger avec son poids d'eau, et de doubler le titre donné par ce second essai.

Acide formique. $C^2 H^2 O^4$. — Il eut été intéressant de comparer la manière d'agir de l'acide formique à celle de l'acide acétique; mais malheureusement, n'ayant pu nous procurer de l'acide formique exempt d'eau, nous avons dû renoncer à construire pour lui une table de dosage.

Cependant nous avons pu observer qu'à titre égal, l'acide formique s'élève beaucoup plus haut dans l'échelle; il affaiblit donc moins la cohésion de l'eau que son homologue l'acide acétique.

Acide cyanhydrique. C^2 AZH. *Titrage de l'acide médicinal.*—Ce corps est de tous les liquides solubles dans l'eau en toutes proportions, celui qui en affaiblit le plus la cohésion. Aussi sa courbe est celle pour laquelle la convexité vers l'angle est la plus accentuée. Les indications capillaires étant, par le fait beaucoup plus sensibles pour les acides faibles que pour les acides forts, on aura tout avantage à déterminer et contrôler le titre d'un acide médicinal, par ce procédé simple et très-expéditif.

C. ALCOOLS.

Alcool éthylique, ou ordinaire. $C^4 H^6 O^2$. — *Essai des Vins.*—Ce liquide, à cause de son importance, a fixé notre attention d'une manière

toute particulière, et la table de dosage que nous en avons dressée est le résultat d'un grand nombre d'expériences. La courbe menée par les sommets des hauteurs capillaires est intermédiaire par sa forme entre celle de l'acide acétique et celle de l'acide cyanhydrique, plus convexe que la première, mais moins cependant que la seconde; ce qui rend l'emploi du capillarimètre très avantageux pour les alcools faibles, mais, en revanche, défectueux pour les alcools forts; aussi ne peut-on essayer directement une liqueur alcoolique qu'autant qu'elle ne contiendra pas plus de 40 à 45 p. 100 d'alcool. Cependant, si l'on ne possède qu'une petite quantité de liquide et qu'on veuille le titrer par ce moyen, on y parviendra facilement en l'étendant d'une fois ou deux son volume d'eau.

En présence de ces données, comment ne pas songer à mettre à profit cette propriété pour l'essai des vins? Aussi avions-nous été précédés dans cette voie. Depuis que nous avons construit notre instrument et fait la plus grande partie de nos recherches, il est venu à notre connaissance que M. Artur, dans un ouvrage très étendu sur la capillarité (1) avait donné des indications sur la construction de tubes capillailaires destinés à déterminer de petites quantités d'alcool dans l'eau; et c'est probablement sur ces indications que M. Musculus a construit son liquomètre, au moyen duquel il dose l'alcool dans les vins, et l'acide acétique dans le vinaigre. Cet instrument n'est autre chose qu'un tube capillaire plongeant dans le liquide, et placé verticalement contre une planchette portant une échelle; comme on le voit, il est d'une simplicité extrême, mais malheureusement il ne peut pas donner des résultats d'une grande précision, pour les raisons que nous avons signalées précédemment, et sur lesquelles nous ne reviendrons pas. La preuve en est que l'échelle donnée par son auteur pour l'acide acétique est entièrement différente de la nôtre, si bien que le rapport de hauteur qui est

(1) Théorie élémentaire de la Capillarité et de ses applications. 1849.

assigné à l'acide acétique à 30 p. 100 est celui qui convient dans la nôtre à l'acide à 19 1/2 p. 0/0. Celle de l'alcool n'offre que des différences insensibles. Il n'a pas cherché à déterminer les rapports de hauteurs au-dessus de 30 p. 100. M. Musculus, comme nous, a observé que les vins s'élevaient moins dans les tubes capillaires que les solutions alcooliques au même titre, ce qu'il attribue aux matières solides en dissolution. Pour nous, l'argumentation de densité résultant de la présence de ces matières dans le vin est insuffisante dans tous les cas pour motiver la dépression de la colonne; cette augmentation ne dépasse guère 1/100 dans les vins ordinaires, et il a trouvé que la dépression moyenne était de 1/60. Il est probable, selon nous, que la différence est produite par de petites quantités de principes volatiles, autres que l'alcool contenu dans le vin; ce qui le prouve, c'est que la dépression n'est pas constante, mais croît avec la force des vins; pour certains, que l'on appelle vins de liqueur, et qui sont très spiritueux, la colonne peut descendre de 1/30 de la hauteur de l'eau. Le manque d'échantillons est cause que nous n'avons pu déterminer la correction moyenne à faire subir à ces derniers.

Pour les autres, nous l'avons faite, en comparant les indications de notre instrument à celles fournies par l'appareil à distillation.

La courbe d'essai des vins a été construite en tenant compte des corrections à faire subir à la colonne. Elle indique par la hauteur à laquelle s'élève un vin dans le tube, la quantité d'alcool qu'il contient.

Si l'instrument devait être exclusivement affecté à ce genre d'essai, il serait avantageux de remplacer l'échelle en centièmes, par une échelle dont les divisions indiqueraient immédiatement le degré alcoolique d'un vin.

On pourrait également avoir une échelle spéciale pour l'essai des acides acétiques et des vinaigres.

Alcool méthylique ou esprit de bois. $C^2H^4O^2$. — Ce que nous avons fait pour l'alcool ordinaire, nous l'avons répété pour l'esprit de bois.

Celui qui nous a servi de type a été purifié par le chlorure de calcium, et rectifié à plusieurs reprises sur la chaux caustique.

En comparant les courbes de ces deux alcools, on est tout étonné de voir qu'elles n'ont de commun que les deux points extrêmes. Ces deux liquides ne se comportent donc pas avec l'eau de la même manière. A quoi attribuer ces différences ? Telle est la question que l'on se pose tout d'abord, et à laquelle nous tâcherons de répondre en généralisant les résultats de nos expériences sur la cohésion des liquides.

§ II. Liquides solubles dans l'eau en certaines proportions.

Ces liquides sont les plus nombreux, et nous n'en avons essayé qu'un petit nombre : l'alcool amylique, l'éther, le chloroforme et quelques huiles essentielles. Ils affaiblissent d'une manière variable pour chacun, mais toujours très-rapide la cohésion de l'eau. Pour saturer l'eau de ces produits, on a eu recours : tantôt à l'agitation prolongée, tantôt à la distillation, en présence d'un excès de corps à dissoudre, ce qui a toujours donné les mêmes résultats. L'eau saturée d'alcool amylique descend au degré 37 du capillarimètre ; de chloroforme à 93, d'éther à 35, d'essence de thérébentine à 65, d'essence de menthe à 60, etc.; et nous ne voyons pas de relation à établir entre la diminution de cohésion, et la solubilité respective de chacun de ces produits dans l'eau. Si d'ailleurs elle était possible, ce ne serait qu'entre produits analogues, et d'une même constitution chimique. Il faudrait, par exemple comparer l'action de l'alcool amylique à celle d'alcools placés plus haut que lui dans la série ; rapprocher du chloroforme les autres composés du formène, ainsi des huiles volatiles, des aldéhydes, etc. Et alors seulement on pourrait tirer des conclusions. Quoi qu'il en soit, ces quelques essais nous ont mis sur la voie d'une des plus belles et des plus importantes applications du capillarimètre, et cette fois personne, à notre connaissance du moins, ne nous a devancés sur ce terrain.

Dosage de l'essence dans les eaux distillées aromatiques. — Quelques-unes de ces eaux, pour ne citer que l'eau de fleur d'oranger, l'eau de roses, sont l'objet d'un grand commerce. Or, sans parler de la bonne qualité, du choix des substances, du plus ou moins de soin apporté à leur préparation, de quoi dépend leur valeur vénale? De leur degré de concentration, évidemment. Si, par exemple, le distillateur au lieu de retirer deux litres en retire quatre, ou dédouble le produit avec de l'eau distillée simple, quel moyen aura-t-on, autre que le goût et l'odorat, pour déceler la fraude. Et encore faut-il que ces sens soient bien exercés pour saisir les différences. Il faut donc le plus souvent s'en rapporter à la bonne foi du fabricant ou du marchand, dans l'impossibilité où l'on est de vérifier par soi-même si le produit a bien la concentration voulue. Aussi, tout pharmacien jaloux de donner de la réputation aux médicaments sortant de son officine doit-il, quelque difficultés qu'il y rencontre, préparer lui-même ses eaux distillées. Beaucoup d'expérimentateurs sentant la nécessité de doser l'essence dans un hydrolat, ont fait des tentatives vers ce but. De toutes ces recherches, il n'est résulté qu'un procédé assez compliqué, souvent très long et toujours incertain, basé sur la propriété qu'ont les essences en solution dans l'eau d'absorber de l'iode. On se sert à cet effet d'une solution titrée d'iode, soit dans l'alcool (Gruner), soit dans l'eau (Ans. Duregazzi), soit dans l'iodure de potasssium (Lepage de Gisors). Il est bien entendu que ce procédé ne permet pas de faire un dosage absolu, mais seulement relatif à la quantité d'essence, en comparant les résultats trouvés avec ceux fournis par un hydrolat type. Le nôtre, d'ailleurs, n'a pas d'autre but. Le liquide type, dont nous nous sommes servis est l'eau distillée saturée d'essence à la température ordinaire. Pour l'obtenir on a pris une certaine quantité d'eau de fleur d'oranger, si c'est de cet hydrolat qu'il s'agit. On l'a soumis à une distillation ménagée; les premiers produits distillés, débarrassés de l'essence en excès par la filtration, ont été essayés au capillarimètre. On a noté le point où la colonne de ce liquide s'est arrêtée.

On a recommencé la même série d'opérations sur le nouveau liquide, on a noté le point où le nouveau produit s'est fixé dans l'instrument; si ce point était différent du précédent, on recommençait une seconde, une troisième fois et l'on ne s'arrêtait que quand la colonne capillaire ne diminuait plus de longueur; le liquide était considéré alors comme *saturé d'essence.*

Ce liquide type obtenu, il ne s'agissait plus que de pouvoir le doser dans une eau de fleur d'oranger ordinaire.

Il a donc fallu faire pour lui ce qui a été fait pour les acides et les alcools, c'est-à-dire construire une table.

Cette table indique, par la hauteur à laquelle s'élève une eau de fleur d'oranger dans l'échelle, la quantité pour cent d'eau saturée qu'elle contient, ou, si on le veut, sa *fraction de saturation.*

Il n'y a pas que l'eau de fleur d'oranger qui puisse être essayée au capillarimètre; toutes les eaux distillées, dont la base est une essence, peuvent être soumises à ce genre d'essai; cependant, nous ne donnerons de table de dosage que pour elle; ce n'est pas que nous ayons négligé d'essayer les autres : l'eau de roses, de laurier-cerise, de menthe poivrée, de cannelle ont été, de la même manière, amenées à un point de saturation, nous pourrions même assigner à chacune le point fixe auquel doit parvenir chacune d'elles pour être vraiment officinales; mais ces points fixes exigent, pour acquérir l'autorité qu'ils doivent avoir, d'être vérifiés de nouveau, et avec des produits dont l'authenticité ne puisse être révoquée en doute, et dont la pureté nous soit garantie. Aussi nous proposons-nous, plus tard, de les soumettre à un sérieux examen. Ce que nous pouvons affirmer, dès maintenant, c'est que les avantages que promet la capillarité dans ce genre d'essais ne sont pas douteux.

Conclusion. — Si nous comparons les effets des liquides étudiés dans ce chapitre, sur la cohésion de l'eau, nous ne tarderons pas à voir les différences qui les caractérisent.

Ainsi, l'acide sulfurique, tant qu'il ne dépasse pas la proportion de 82 p. 100 dans le mélange, se comporte comme un véritable sel, en ce sens qu'il augmente constamment la cohésion de l'eau ; l'acide azotique l'affaiblit au contraire continuellement, mais d'une manière régulière et lente, surtout si on la compare à l'action qu'elle éprouve de la part des acides organiques, des alcools, et, principalement, des essences. Ainsi, plus un liquide est avide d'eau, ou soluble dans l'eau, moins rapidement il affaiblit sa cohésion, et si l'on compare les courbes des deux liquides analogues, tels que les alcools méthylique et éthylique, n'est-on pas en droit de dire que le premier est plus avide d'eau que le second, de même que le second l'est plus que le troisième. Pour la même raison, l'acide formique est plus avide d'eau que l'acide acétique, celui-ci plus que l'acide propionique.

D'où l'on conclut qu'un liquide est d'autant plus soluble dans l'eau qu'il affaiblit moins sa cohésion, et il l'affaiblit d'autant moins que son poids atomique est moins élevé.

Récapitulation. — En résumé : détermination exacte du coefficient de cohésion des liquides, et, par conséquent, du poids de leurs gouttes ; nouveau moyen de dosage des acides sulfurique, azotique, acétique, cyanhydrique, beaucoup plus précis que la méthode des densités, et presque aussi exact que la méthode par saturation ; détermination très exacte du titre des alcools faibles, de l'esprit de bois, possibilité de distinguer l'un de l'autre ces deux alcools si semblables par leurs propriétés ; essai très rapide des vins et des vinaigres ; enfin, moyen nouveau et à peu près unique de déterminer la richesse en essence d'une eau distillée aromatique.

Tels sont les principaux résultats auxquels nous a conduit l'étude du pouvoir capillaire des liquides.

Malgré tous les soins que nous avons mis à déterminer les chiffres insérés dans nos tableaux, il pourrait se faire que quelques erreurs se fussent glissées parmi eux ; mais, à coup sûr, elles ne sont pas consi-

dérables; elles affecteraient tout au plus la dernière décimale; c'est dire assez qu'on a le droit de compter sur eux. Là ne se bornent pas les applications que l'on peut faire de la capillarité; nous en pressentons d'autres encore que l'insuffisance des moyens et le manque de temps nous empêchent de mener à bonne fin. Nous sommes donc obligés d'en rester là, et nous reconnaissons sans peine que ce travail est encore très incomplet, c'est pourquoi nous réclamons pour lui l'indulgence de nos juges; mais, si tout imparfait qu'il est, il obtient la sanction de leurs suffrages, nous serons encouragés dans cette voie, et assurés que nos efforts n'ont pas été vains, nous les continuerons à poursuivre cette tâche que nous nous sommes imposée.



TABLEAU DE DOSAGE DE CHACUN DES LIQUIDES SUIVANTS

par la hauteur à laquelle il parvient dans le capillarimètre.

(Les acides sont dosés en poids, et les autres liqueurs en volumes)

QUANTITÉS p. 100	ACIDE sulfurique SO^3,HO	ACIDE azotique AzO^5,HO	ACIDE acétique $C^4H^4O^4$	ACIDE cyanhydrique C^2AzH	ALCOOL éthylique $C^4H^6O^2$	ALCOOL méthylique $C^2H^4O^2$	EAU fl. d'oranger SATURÉE
0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
5	96,7	96,5	83,0	81,0	80,5	87,0	93,0
10	94,0	93,4	72,2	68,0	70,6	78,5	87,0
15	91,5	90,3	65,3	57,0	64,0	72,3	82,6
20	88,9	87,2	61,0	51,8	58,5	67,6	78,5
25	86,7	84,1	58,8	47,7	53,7	63,3	75,8
30	84,5	81,0	55,5	45,0	49,8	59,7	73,6
35	82,3	77,8	53,5	43,3	47,6	57,0	71,6
40	80,0	74,6	51,6	42,7	45,8	54,6	71,0
45	77,6	71,4	50,0	42,0	44,5	52,4	68,6
50	75,5	68,3	48,3	41,3	43,0	50,5	66,7
55	73,0	65,2	46,8	40,7	42,5	48,8	65,0
60	70,8	62,1	45,2	40,0	42,0	47,4	63,8
65	68,2	59,0	43,6	39,3	41,7	46,3	62,8
70	66,0	55,8	42,2	38,8	41,2	45,2	61,9
75	63,6	52,6	41,0	38,2	40,8	44,0	61,0
80	61,0	49,5	39,7	37,8	40,4	43,0	59,9
85	56,0	46,3	38,2	37,2	40,0	42,0	59,0
90	50,0	43,2	37,3	36,9	39,7	40,9	58,2
95	44,0	40,1	36,6	36,4	39,3	39,9	57,6
100	38,5	37,0	36,0	36,0	39,0	39,2	57,0

Vu : bon à imprimer,

Le Directeur de l'Ecole de Pharmacie,

BUSSY.

Permis d'imprimer

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.

Paris. — Typ Ch. MarécHal, 16, passage des Petites-Écuries